

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/002511

International filing date: 10 March 2005 (10.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: EP  
Number: 04007627.5  
Filing date: 30 March 2004 (30.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 March 2005 (21.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**Europäisches  
Patentamt**

**European  
Patent Office**

**Office européen  
des brevets**

**Bescheinigung**

**Certificate**

**Attestation**

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

**Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°**

04007627.5

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

**R C van Dijk**





Anmeldung Nr:  
Application no.: 04007627.5  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 30.03.04  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

MERCK PATENT GmbH  
Frankfurter Strasse 250  
64293 Darmstadt  
ALLEMAGNE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Wässrige Lösung zur Entfernung von Post-Etch-Residue

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

H01L21/00

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL  
PL PT RO SE SI SK TR LI



**Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
64271 Darmstadt**

**Wässrige Lösung zur Entfernung von  
Post-Etch-Residue**

- 1 -

### Wässrige Lösung zur Entfernung von Post-Etch-Residue

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Lösung zur Entfernung von Post-Etch-Residue mit verbesserten Eigenschaften und deren Verwendung in der Halbleiterherstellung.

#### Stand der Technik:

BEOL Metallisierung (Leiterbahnen) auf Halbleiterbauteilen besteht im wesentlichen aus einer aufgesputterten Alu/Kupfer-Schicht mit einem Kupferanteil von < 0,5 %. Als Di-elektrikum dient eine SiO<sub>2</sub>-Schicht zwischen den einzelnen Metall-Lagen, die in der Senkrechten durch Via-studs (Wolfram) verbunden sind. Die Strukturen (Leiterbahnen und Vias) werden mittels Reactive-Iron-Etch- Prozess erzeugt.

#### Prozessablauf:

1. Positiv Fotoresist aufspinnen
2. Entwickeln der Strukturen
3. REACTIVE-IRON-ETCH-Ätzen
4. Fotolack Plasma-Stripp
5. Post Etch Residue Removal (PER)

Während des Schritts 4. entstehen sogenannte PER, vorzüglich an den Seitenwänden der Alu-Leiterbahnen. Diese müssen vor dem Nachfolgeschritt vollständig entfernt werden. Beim Via-Ätzen wird das Dielektrikum geätzt. Auch hier bilden sich PER.

Die Entfernung der PER erfolgt mittels Nassreinigungsverfahren. Zum Einsatz kommen hier organische Lösungen, die Komplexbildner und Wasser enthalten. Das am häufigsten benutzte Produkt EKC 265 enthält die Komponenten Hydroxylamin, Monoethanolamin, Katechol und Wasser.

Des weiteren werden auch anorganische Lösungen für den PER-Removal Prozess eingesetzt. Die Zusammensetzungen basieren auf einer verdünnten Lösung von Schwefelsäure mit einem Zusatz von Wasserstoffperoxid. Geringe

- 2 -

Mengen von Fluoridverbindungen z.B. HF beschleunigen den Ätzprozess, so dass diese Mischungen beim Single Wafer Prozess bevorzugt auf Spinetchern eingesetzt werden.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Lösungen mit verringerten Ätzraten auf Al-/Cu-Metallisierungen zur Verfügung zu stellen, die einen verbesserten Reinigungseffekt im Hinblick auf Post-Etch-Residues aufweisen.

Erfindung:

- 10 Bei der Anwendung von wässrigen, anorganischen Lösungen wie beispielsweise DSP bzw. DSP+, wo ein leichtes Unterätzen der Al-/Cu-metallisierung bewusst zur Entfernung der PER ausgenutzt wird (Lift-off), besteht die Gefahr, dass durch ein Überätzen die Metallstrukturen angegriffen werden können. Das kann bis zur Lochkorrosion führen. Aus diesem Grund müssen a) die Ein-
- 15 wirkzeiten sehr kurz gehalten werden (ca 1 bis wenige Minuten). B) Zum anderen benötigt der Reinigungsprozess ein Minimum an Einwirkzeit, um die PER vollständig zu entfernen bzw. aufzulösen.

- 20 Dieses enge Prozessfenster zwischen Anätzung und vollständiger Reinigungswirkung wird oft nur erreicht, wenn der vorausgegangene REACTIVE-IRON-ETCH-Ätzprozess entsprechend optimiert wurde. Besondere Schwierigkeiten gibt es bei der via-Reinigung, da hier ein Unterätzen des Dielektrikums SiO<sub>2</sub> nicht möglich ist.

- 25 Eine Verbesserung wurde mit einer Zusammensetzung erreicht, die eine äußerst geringe Ätzrate auf Alu/Cu Metallisierung ausübt und daher Einwirkzeiten von bis zu 30 min ermöglicht bei einer Temperatur von 50 bis 70 °C, vorzugsweise 60 °C, siehe Graphik Bild 4. Die Lösung kann sowohl auf Spraytools als auch auf Tankanlagen erfolgreich eingesetzt werden, siehe REM-Bilder 1 bis
- 30 3. Durch Zusatz von Additiven wie Tensid und NMP konnte die Reinigungswirkung deutlich verbessert werden. Der eingesetzte Korrosionsinhibitor reduziert zum einen die Ätzrate auf Wolfram und auch von Alu/Cu, siehe Graphik Bild 4 und 5.

Zusammensetzung:

- 35 Wässrige Lösung



- 3 -

- Citronensäure 0,1 bis 30 %
- Wasserstoffperoxid 0,1 bis 10 %
- 5 • N-Methyl-pyrrolidon NMP 0,1 bis 10 %
- Corrosionsinhibitor 1 ppm bis 1 %
- Netzmittel 1 ppm bis 1 %

10 Als besonders günstig hat sich folgende Komposition herausgestellt:

- Citronensäure 5 (+/- 2) %
- Wasserstoffperoxid 2 (+/- 0,5) %
- 15 • N-Methyl-pyrrolidon NMP 1 (+/- 0,5 %)
- Corrosionsinhibitor 100 bis 1000 ppm
- Netzmittel 100 bis 1000 ppm

20 Besonders bei der schwierigen Via-Reinigung hat sich die o.g. Mischung als sehr effektiv erwiesen, siehe Bild 2.

25

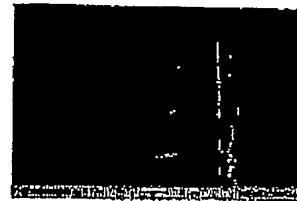
30

35

- 4 -

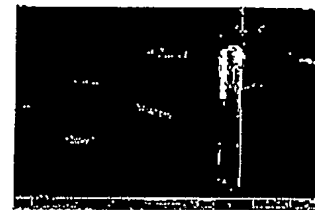
Referenz, Vias vor PER Reinigung  
Bild 1

5



Tankanlage, Vias nach 5 min Reinigung  
Bild 2

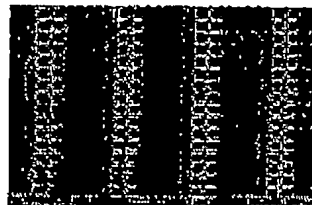
10



15

Spraytool (Semitool SAT), Vias nach 20 min Reinigung  
Bild 3

20



25

30

35

- 5 -

Bild 4:

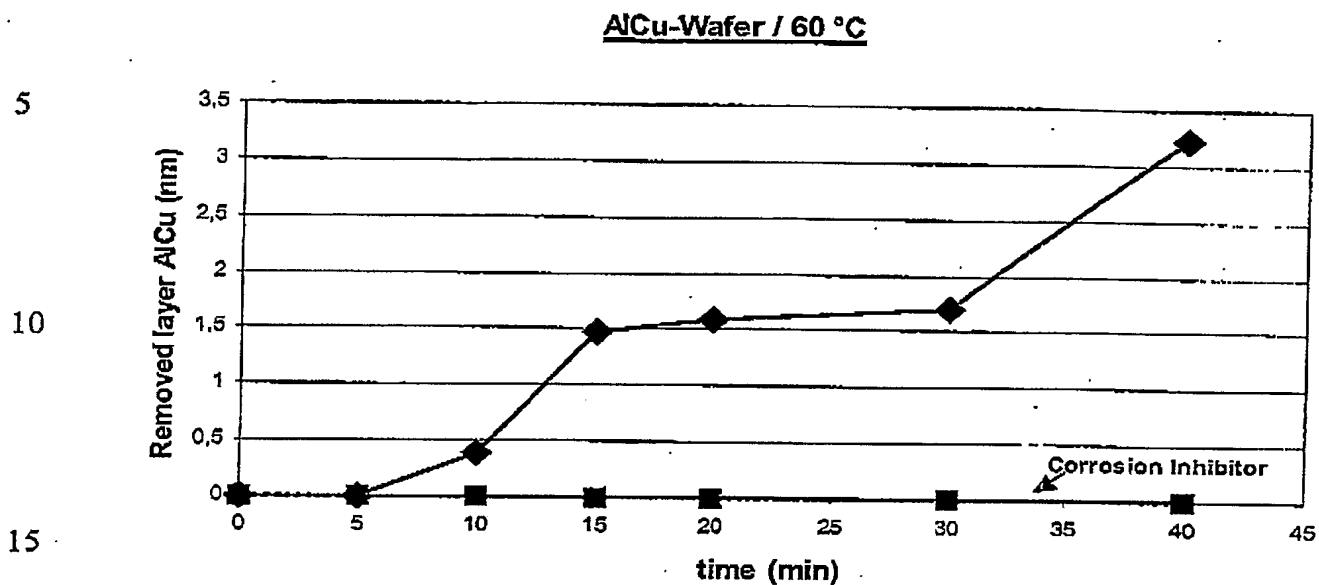
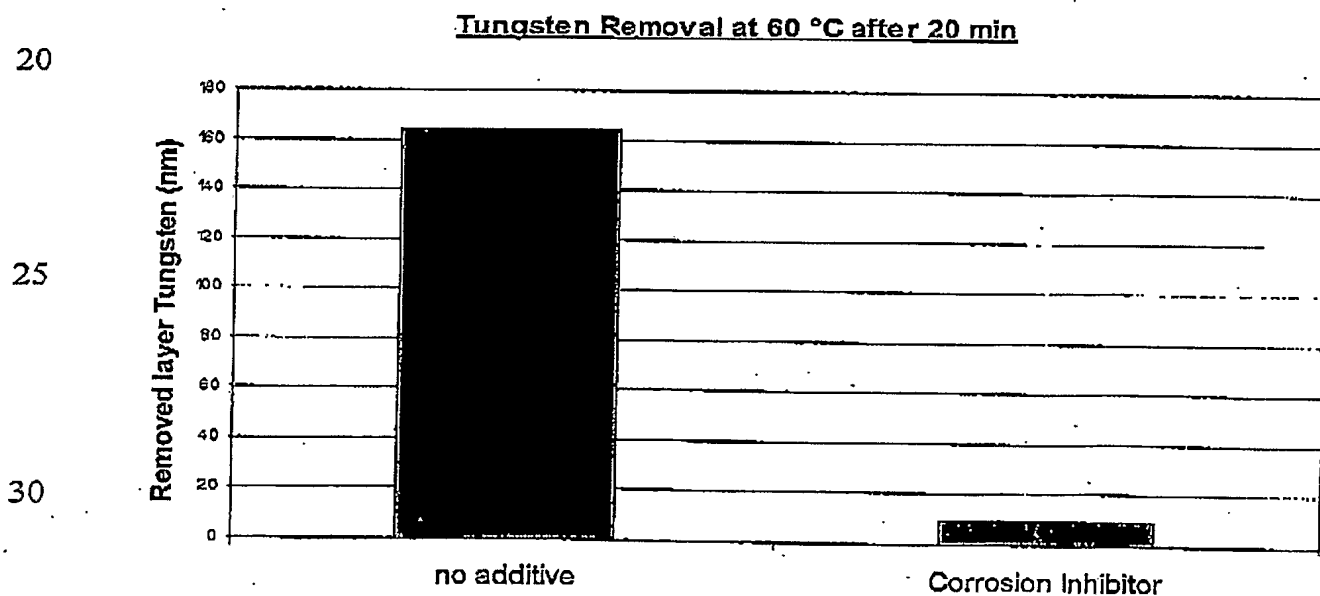


Bild 5



35

- 6 -

## PATENTANSPRÜCHE

1. Wässrige Lösung zur Post-Etch-Residue-Entfernung mit verringerter Ätz-  
rate auf Al/Cu-Metallisierungen, enthaltend Citronensäure, Wasserstoff-  
peroxid, N-Methyl-pyrrolidon (NMP), sowie gegebenenfalls Additive.
2. Lösung gemäß Anspruch 1, enthaltend  
Citronensäure in einer Menge von 0,1 bis 30 %, Wasserstoffperoxid in ei-  
ner Menge von 0,1 bis 10 % und N-Methyl-pyrrolidon in einer Menge von  
0,1 bis 10 %.
3. Lösung gemäß der Ansprüche 1 – 2 , enthaltend einen Korrosions-  
inhibitor in einer Menge von 1 ppm bis 1%, sowie ein Netzmittel in einer  
Menge von 1 ppm bis 1 %.
4. Verwendung einer Lösung gemäß der Ansprüche 1 – 3 zur Herstellung  
von Halbleitern auf Spraytools oder Tankanlagen.

- 7 -

## ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Lösung zur Entfernung von Post-  
Etch-Residue mit verbesserten Eigenschaften im Hinblick auf Ätzraten sowie  
deren Verwendung in der Halbleiterherstellung.

5

10

15

20

25

30

35